

GPC-GCMS 法测定酱油中氯丙醇的含量

GCMS-197

摘要：本文采用在线凝胶色谱-气质联用仪（GPC-GCMS）测定酱油中 2,3-二氯-1-丙醇的含量。在 0.01~1 mg/L 浓度范围内，相关系数为 0.9999。以 3 倍信噪比计算检出限为 1.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，各组分峰面积比 RSD 为 0.94% (n=6)，样品加标平均回收率为 106.9%。该方法操作简单便捷，分析速度快，适合检测酱油中 2,3-二氯-1-丙醇的含量。

关键词：GPC-GCMS 酱油 2,3-二氯-1-丙醇

随着对调味品的需求量大大增加，酱油工艺近年来发生了很大的变化，根据生产工艺的不同分为酿造、酸解、配制等几类，由于酸解、配制工艺可以大大降低生产成本和时间，酿造工艺越来越多地被二者取代，但是，酸解过程中如果条件控制不当就可能产生氯丙醇。并且，氯丙醇主要是在水解植物蛋白的生产过程中产生的污染物，凡是酸水解植物蛋白为原料的食品都会含有不同水平的氯丙醇。根据目前的研究结果表明 2,3-二氯-1-丙醇对于肾脏的伤害性极大，容易引发生殖系统疾病。因此关于氯丙醇的分析检测方法研究显得尤为重要。

酱油成分较为复杂，目前的前处理方法主要采用

液-液萃取、基质固相分散、固相萃取、固相微萃取等，需要多次对样品进行净化，操作繁琐。我国于 2002 年 8 月 2 日发布了中华人民共和国出入境检验检疫行业标准《SN/T 0548.1-2002 出口酱油中 1,3-二氯-2-丙醇和 2,3-二氯-1-丙醇的检验方法》以 GC/ECD 方式测定，不进行衍生化步骤，外标法定量，该标准对 1,3-DCP 和 2,3-DCP 测定限均为 0.05 mg/kg。本文采用液-液萃取结合在线凝胶色谱对样品进行检测，该方法前处理操作简单、高效、自动化程度高，适合酱油中 2,3-二氯-1-丙醇的检测。

实验部分

1.1 仪器

岛津在线凝胶色谱-气质联用仪（GPC-GCMS）

1.2 分析条件

GPC 条件：

色谱柱：Shodex CLNpak EV-200 (2.1 mm \times 150 mm)

流动相：丙酮/环己烷 (3/7, V/V)

流速：0.1 mL/min

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

进样量：20 μL

GCMS 条件：

色谱柱：惰性石英管：5 m \times 0.53 mm

预柱：WondaCap WAX, 5 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

分析柱：WondaCap WAX, 25 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序：82 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)_8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _150 $^{\circ}\text{C}$ (0 min)_25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _240 (5 min)

PTV 进样口温度程序：120 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)_100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _280 $^{\circ}\text{C}$ (15.8 min)

进样口压力程序：120 kPa(0 min)_100 kPa/min_180 kPa(4.4 min)_(-49.8 kPa/min)_120 kPa (15.9 min)

隔垫吹扫程序：5.0 mL/min_(-10 mL/min)_0 mL/min(6 min)_10 mL/min_5 mL/min (15.1 min)

不分流进样时间：7 min；

溶剂切割时间：9.7 min

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$ ；离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

采集方式：SIM，采集条件见表 1

1.3 样品制备

准确称取 0.5 g 酱油于 10 mL 离心管中，加入 0.5 mL 无水乙醇，混匀，加入 1.0 g 无水硫酸钠和 0.5 g 氯化钠，涡旋混匀 3 min，加入 0.5 mL 乙酸乙酯，涡旋混匀 1 min，静置 10 min，取上清液进样分析。

结果讨论

2.1 标准样品谱图

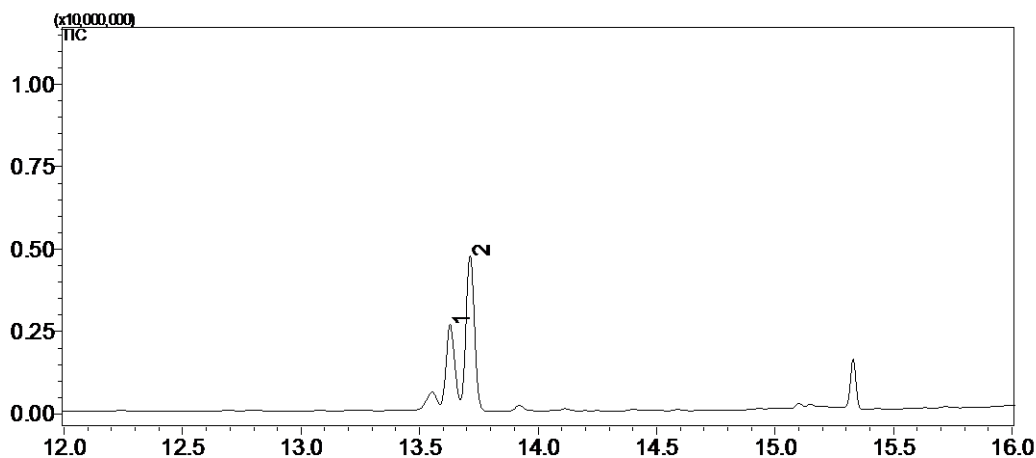


图1 标准样品的TIC图 (0.5mg/L)

表1 2,3-二氯-1-丙醇特征碎片离子 (m/z)

No.	保留时间(min)	中文名称	英文名称	CAS号	定量离子	定性离子
1	13.638	D5-2,3-二氯-1-丙醇	d5-2,3-DCP	-	46	65、97
2	13.724	2,3-二氯-1-丙醇	2,3-DCP	616-23-9	62	64、92

2.2 标准曲线及重现性

使用乙酸乙酯配制 2,3- 二氯 -1- 丙醇标准曲线，浓度分别为 0.01、0.05、0.1、0.5、1 mg/L。2,3- 二氯 -1- 丙醇的标准曲线相关系数为 0.9999，标准曲线如图 3 所示。峰面积的重现性以 0.01 mg/L 的标准样品连续进样 6 次，计算其相对标准偏差 (RSD)。以 0.01 mg/L 标样为基础，以 3 倍信噪比计算 2,3- 二氯 -1- 丙醇最低检出限，结果见表 2。

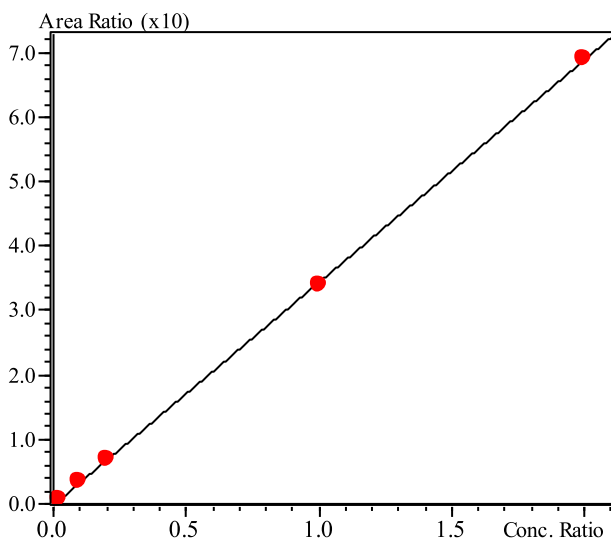


图2 2,3-二氯-1-丙醇标准曲线

表2 2,3-二氯-1-丙醇标准曲线相关系数、峰面积 RSD% (n=6) 及最低检出限

No.	化合物名称	相关系数	RSD%	检出限 (µg/kg)
1	2,3-二氯-1-丙醇	0.9999	0.94	0.12

2.3 样品检测结果及回收率测试结果

在酱油中加入 2,3-二氯-1-丙醇同位素内标以及标准品,按照上述前处理步骤进行样品前处理,加入量分别为 0.01、0.1 和 0.2 mg/kg 计算回收率,结果如下表所示:

表3 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	检测结果(mg/kg)	回收率(%)			平均值(%)	RSD% (n=3)
			0.01mg/kg	0.1mg/kg	0.2 mg/kg		
1	2,3-二氯-1-丙醇	N.D.	109.2	105.6	106.1	106.9	1.85

注: N.D 表示未检出

结论

使用岛津在线凝胶色谱-气质联用仪(GPC-GCMS)分析酱油中加入 2,3-二氯-1-丙醇的含量。该方法前处理操作简单,重复性好,线性范围广,灵敏度高。在 0.01~1 mg/L 浓度范围内,待测组分的相关系数为 0.9999。检出限为 0.12 µg/kg (3 倍信噪比计算),加标回收率平均值为 106.9%。本方法可用于酱油中 2,3-二氯-1-丙醇的快速检测。